

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

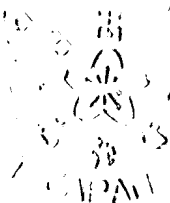
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年-月 日 2 0 0 2 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 4 8 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 4 8 2 1]

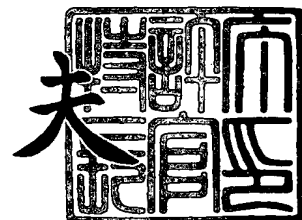
出 願 人 新 光 電 気 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 7 7 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0259292

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25D 3/48

【発明の名称】 非シアン電解金めっき液

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舎利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

【氏名】 阿部 美和

【発明者】

【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舎利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

【氏名】 今藤 桂

【特許出願人】

【識別番号】 000190688

【氏名又は名称】 新光電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077621

【弁理士】

【氏名又は名称】 綿貫 隆夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092819

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀米 和春

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006725

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702296

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非シアン電解金めっき液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金の供給源として金塩を用い、非シアン系の化合物を添加して成る非シアン電解めっき液において、

該電解めっき液には、前記金と錯化合物を形成する化合物として、チオウラシル、2-アミノエタンチオール、N-メチルチオ尿素、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン又はメルカプトニコチン酸が添加されていることを特徴とする非シアン電解金めっき液。

【請求項 2】 金塩が、塩化金酸塩又は亜硫酸金塩である請求項 1 記載の非シアン電解めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は非シアン電解金めっき液に関し、更に詳細には金の供給源として金塩を用い、非シアン系の化合物を添加して成る非シアン電解めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】

金めっき皮膜は、優れた電気特性、耐食性、はんだ付け性等を有している。このため、半導体装置等に用いられる回路基板を製造する際に、基板の表面に形成した銅等から成るパターン等の表面に電解金めっきが施される。

かかる電解金めっきには、通常、シアン化合物が添加された電解金めっき浴中で行われる。

ところで、基板の表面に形成したパターン等のうち、所定の部分に金めっきを施す際には、金めっきを施すことを要しない部分をレジストで覆った基板を電解金めっき浴中に浸漬して電解金めっきを施す。

かかる電解金めっき浴として、シアン化合物が添加された電解金めっき浴を用いると、シアンイオンがレジストを侵食して、レジストを基板面から剥離等する

。このため、基板面とレジストとの間に金めっき液が洩れ込み、金めっき不要な箇所にも金めっきが施されてしまうことがある。

従って、基板に形成した微細パターンの所定箇所に金めっきを施す際には、基板面とレジストとの間への金めっき液の洩れ込み等に起因し、不要な箇所に金めっきが施されて、微細パターン間に短絡が発生し易く、微細パターンの形成は困難である。

このため、例えば金の供給源として非シアン系の金化合物を含み、錯化合物として非シアン系のアセチルシステインを含有する非シアン系の電解金めっき液が提案されている（特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開平10-317183号公報（第4～5頁）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

前掲の特許公報に記載された非シアン系の電解金めっき液によれば、シアン化合物が添加されておらず、毒性が少なく取扱が容易であることは勿論のこと、シアンイオンが基板に塗布したレジストを侵食することがなく、基板に形成した微細パターンの所定の箇所のみに金めっきを施すことができる。

しかしながら、前掲の特許公報に記載された非シアン系の電解金めっき液を用いて金めっきを施して得た金めっき皮膜は、黒色外観を呈すること、及び電解金めっき浴の安定性に乏しいことが判明した。

そこで、本発明の課題は、金光沢を呈する金めっき皮膜が得られると共に、良好な安定性を呈する非シアン系の電解金めっき液を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決すべく検討を重ねた結果、金と錯化合物を形成する化合物として、2-アミノエタンチオールを添加した電解金めっき浴を用いて電解金めっきを施したところ、得られた金めっき皮膜は金光沢の外観を呈し、且つ電解金めっき浴の安定性も良好であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、金の供給源として金塩を用い、非シアン系の化合物を添加して成る非シアン電解めっき液において、該電解めっき液には、前記金と錯化合物を形成する化合物として、チオウラシル、2-アミノエタンチオール、N-メチルチオ尿素、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン又はメルカプトニコチン酸が添加されていることを特徴とする非シアン電解金めっき液にある。

かかる本発明において、金塩として、塩化金酸塩又は亜硫酸金塩を好適に用いることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に係る非シアン電解金めっき液は、金の供給源として金塩を用い、非シアン系の化合物を添加して成る非シアン電解めっき液である。

この金塩としては、塩化金酸塩又は亜硫酸金塩を好適に用いることができ、特にコスト的及び取扱性の観点から塩化金酸ナトリウムを好適に用いることができる。

また、非シアン系の化合物としては、金と錯化合物を形成する非シアン系の化合物を用いることが肝要であって、かかる化合物としては、チオウラシル、2-アミノエタンチオール、N-メチルチオ尿素、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン又はメルカプトニコチン酸を用いる。

かかる非シアン系の化合物のうち、析出電位が $-0.4 \sim -0.8 \text{ V vs. SCE}$ となるものが好ましい。析出電位が -0.4 V vs. SCE よりも正側の電位の化合物では、電解金めっき液が不安定となり易い傾向がある。一方、析出電位が -0.8 V vs. SCE よりも負側の電位の化合物では、金の析出が起き難くなり、金めっき皮膜の膜質が低下し易くなる傾向にある。

析出電位が $-0.4 \sim -0.8 \text{ V vs. SCE}$ の非シアン系の化合物としては、チオウラシル、2-アミノエタンチオール、N-メチルチオ尿素、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール又は2-メルカプトニコチン酸を挙げることができ、特にチオウラシル又は2-アミノエタンチオールが好ましい。

【0007】

本発明に係る非シアン電解金めっき液のpHは、12～5の範囲で調整することが好ましいが、特に基板に塗布したレジストへの侵食を効果的に防止するためには、pH8以下とすることが好ましい。

かかるめっき浴のpH調整には、公知の酸やアルカリを用いてもよく、公知のpH緩衝剤、例えばリン酸、硼酸、酢酸、クエン酸及び／又はこれらの塩を用いてもよい。

更に、めっき浴の導電度向上のために、公知の導電剤、例えば硫酸、塩酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を用いてもよい。

【0008】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

実施例1

下記組成の電解金めっき浴を用いてめっきを行った。この際に、陰極には鉄—ニッケル合金板から成るテストピースを用い、陽極にはメッシュ状の白金板を用いた。

電解金めっき浴をスターラーで攪拌しつつ、浴温を所定温度となるように調整し、電流密度0.1～0.5A/dm²の条件で電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g／リットル (Au成分：6 g／リットル)
チオウラシル	23.1 g／リットル (析出電位：-0.65Vvs.SCE)
クエン酸一カリウム	45 g／リットル
クエン酸三カリウム	55 g／リットル
水酸化カリウム	10 g／リットル
pH	12.0
浴温	50℃

【0009】

実施例 2

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g/リットル (Au 成分: 6 g/リットル)
2-アミノエタンチオール	14.0 g/リットル (析出電位: -0.45Vvs. SCE)
クエン酸一カリウム	45 g/リットル
クエン酸三カリウム	55 g/リットル
pH	5.0
浴温	50℃

【0010】

実施例 3

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g/リットル (Au 成分: 6 g/リットル)
N-メチル-チオ尿素	16.2 g/リットル (析出電位: -0.8Vvs. SCE)
クエン酸一カリウム	45 g/リットル
クエン酸三カリウム	55 g/リットル
pH	5.0
浴温	50℃

【0011】

実施例 4

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g/リットル (Au 成分: 6 g/リットル)
3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール	20.9 g/リットル (析出電位: -0.85Vvs. SCE)
クエン酸一カリウム	45 g/リットル
クエン酸三カリウム	55 g/リットル
水酸化カリウム	15 g/リットル
pH	12.0
浴温	50℃

【0012】

実施例 5

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g/リットル (Au 成分: 6 g/リットル)
4,6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン	25.9 g/リットル (析出電位: -0.6Vvs. SCE)
クエン酸一カリウム	45 g/リットル
クエン酸三カリウム	55 g/リットル
水酸化カリウム	20 g/リットル
pH	12.5
浴温	50℃

【0013】

実施例 6

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g / リットル (Au 成分: 6 g / リットル)
2-メルカプトニコチン酸	27.9 g / リットル (析出電位: -0.6Vvs. SCE)
クエン酸一カリウム	45 g / リットル
クエン酸三カリウム	55 g / リットル
水酸化カリウム	20 g / リットル
pH	12.5
浴温	50℃

【0014】

比較例 1

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	11.6 g / リットル (Au 成分: 6 g / リットル)
N-アセチル-L-システイン	29.4 g / リットル (析出電位: -0.8Vvs. SCE)
クエン酸一カリウム	45 g / リットル
クエン酸三カリウム	55 g / リットル
pH	6.0
浴温	50℃

【0015】

比較例 2

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。

しかし、電解金めっき中にめっき浴中に金が析出してきたため、以後の電解金めっきを中止した。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	30 g／リットル
N-アセチル-L-システイン	60 g／リットル
メルカプトコハク酸	10 g／リットル
硫酸カリウム	100 g／リットル
酢酸ナトリウム	10 g／リットル
pH	8.0
浴温	20℃

【0016】

比較例 3

実施例 1 において、下記の電解金めっき浴組成、pH 及び浴温とした他は実施例 1 と同様に電解金めっきを行った。テストピースに電解金めっきを良好に施すことができた。

電解金めっき浴組成

塩化金酸ナトリウム	9.6 g／リットル (Au 成分: 5 g／リットル)
メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム	20 g／リットル (析出電位: -0.85Vvs. SCE)
リン酸水素二カリウム	50 g／リットル
pH	10.0
浴温	50℃

【0017】

実施例 7

電解金めっきを良好に施すことができた実施例 1～6、比較例 1 及び比較例 3 について、電解金めっき浴の室温での安定性及びテストピースに施された金めっき皮膜の外観について視覚テストを行い下記の表 1 に示す。

【表 1】

	電解金めっき浴の安定性	金めっき皮膜の外観
実施例 1	○～△	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○～△	○～△
実施例 4	○～△	○～△
実施例 5	○～△	○～△
実施例 6	○	○～△
比較例 1	○	×
比較例 3	○	×

注) ①電解金めっき浴の安定性

○: 建浴後 1 カ月は安定

△: 建浴後数日は安定 (実用化可能)

②金めっき皮膜の外観

○: 金光沢で且つ均一外観

△: 金光沢を呈するが、やや不均一 (実用化可能)

×: 黒色外観

表 1 から明らかなように、実施例 1～6 の水準の電解金めっき浴は実用に供し得る安定性を呈し、且つテストピースに施された金めっき皮膜についても、実用に供し得る外観を呈するものであった。特に、実施例 2 の水準では、その電解金めっき浴は実用上十分な安定性を呈し、且つテストピースに施された金めっき皮膜も、十分に実用に供し得る外観を呈する。

これに対し、比較例 1 及び比較例 3 の水準の金めっき浴は実用に供し得るものの、テストピースに施された金めっき皮膜の外観は、黒色外観を呈するものであり、実用に供し得ないものであった。

【0018】

実施例 8

テストピースの一面側にフォトレジストを塗布した後、このフォトレジストを

現像して幅 3 0 μ m の配線パターンをパターンニングした。

次いで、パターンニングを施したレジストが一面側に付着したテストピースを実施例 2 の電解金めっき浴中に浸漬し、実施例 2 と同様にして電解金めっきを施した。

その後、電解金めっき浴から取り出したテストピースのレジストを剥離し、形成された配線パターンの形状等について顕微鏡観察した。

その結果、テストピースには、シャープな形状の配線パターンが形成されており、レジストの剥離や侵食等による配線パターンの形状の乱れはみられなかった。

【 0 0 1 9 】

【発明の効果】

本発明に係る非シアン電解金めっき液によれば、シアン化合物が添加されておらず、電解金めっき浴の毒性が低く取扱性に優れていると共に、シアンイオンが基板に塗布したレジストを侵食することがなく、基板に形成した微細パターンの所定の箇所のみに金めっきを施すことができる。

しかも、本発明に係る非シアン電解金めっき液は、その安定性が良好であり、金光沢を呈する金めっき皮膜を得ることができる。

このため、本発明に係る非シアン電解金めっき液は、基板に形成した微細パターンの所定箇所に金めっき皮膜を形成すべく、微細パターンが形成された基板の所定箇所にレジストを塗布した後、この基板を電解金めっき浴に浸漬して電解金めっきを施す際に好適に用いることができる。


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金光沢を呈する金めっき皮膜が得られると共に、良好な安定性を呈する非シアン系の電解金めっき液を提供する。

【解決手段】 金の供給源として金塩を用い、非シアン系の化合物を添加して成る非シアン電解めっき液において、該電解めっき液には、前記金と錯化合物を形成する化合物として、チオウラシル、2-アミノエタンチオール、N-メチルチオ尿素、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリジン又はメルカプトニコチン酸が添加されていることを特徴とする。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 8 4 8 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 9 0 6 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県長野市大字栗田字舎利田 7 1 1 番地

氏 名

新光電気工業株式会社